

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-183144

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 1 0 G 65/08

C 1 0 G 65/08

B 0 1 J 23/42

B 0 1 J 23/42

M

27/19

27/19

M

C 1 0 G 45/08

C 1 0 G 45/08

Z

45/52

45/52

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-350611

(22) 出願日

平成9年(1997)12月19日

(31) 優先権主張番号

9 6 1 5 9 2 9

(32) 優先日

1996年12月20日

(33) 優先権主張国

フランス (F R)

(71) 出願人 591007826

アンスティチュ フランセ デュ ペトロ
ール

INSTITUT FRANCAIS D
U PETROL

フランス国 リール マルメゾン アブニ
ュー ド ボアブレオ 4番

(72) 発明者 フレデリック モレル

フランス国 フランシュヴィル リュ ド
ゥブリーヌ 16

(74) 代理人 弁理士 岸本 瑛之助 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱芳香族化され脱硫された高セタン指数の燃料を製造するための軽油留分変換方法

(57) 【要約】

【課題】 軽油留分を処理して、脱芳香族化され、脱硫された、セタン指数の高い燃料を製造する方法を提供する。

【解決手段】 a) 該軽油留分と水素とをして、無機担体、触媒に対する約0.5～40重量%のVIB族の金属または金属化合物、触媒に対する約0.1～30重量%のVIII族の金属または金属化合物、および担体に対する五酸化燐約0.001～20重量%の燐または燐化合物を含む触媒上を通過せしめる。b) 上記段階から出てきた、脱硫され、脱窒された生成物の少なくとも一部、好ましくは全部ならびに水素をして、触媒に対する約0.01～20重量%の第VIII族の少なくとも1種の貴金属または貴金属化合物および好ましくは少なくとも1種のハロゲンを無機担体上に含有する触媒上を通過せしめる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 軽油留分を、脱芳香族化され脱硫された高セタン指数の燃料に変換する方法において、互いに独立した下記第一および第二の段階の各々のレベルで水素の導入を行い、場合によっては互いに独立した下記第一および第二の段階の各々のレベルで水素の再循環を行うことを特徴とする方法：

a) 脱硫および極度の脱窒と呼ぶ少なくとも一つの第一段階において、軽油留分と水素とをして、無機担体、完成触媒の重量に対する重量で表現して約0.5～40%の量の元素周期律表第VIB族の少なくとも1種の金属または金属化合物、完成触媒の重量に対する重量で表現して約0.1～30%の該周期律表第VIII族の少なくとも1種の金属または金属化合物、および担体の重量に対する五酸化燐の重量で表現して約0.001～20%の燐または少なくとも1種の燐化合物を含む触媒上を通過せしめる；

b) 脱芳香族化と呼ばれる少なくとも一つの後続する第二段階において、第一段階から出てきた、水蒸気ストリップングで得られた、少なくとも部分的に脱硫され、脱窒された生成物の少なくとも一部ならびに水素をして、完成触媒の重量に対する金属の重量で表現して約0.01～20%の第VIII族の少なくとも1種の貴金属または貴金属化合物を無機担体上に含有する触媒上を通過せしめる。

【請求項2】 段階a)での操作条件を、硫黄含量が100ppm以下、窒素含量が200ppm以下の生成物が得られるように選択し、段階b)での条件は、芳香族化合物含量10容量%以下の製品が得られるように選択する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 段階a)での操作条件が、300℃～450℃の温度、2MPa～20MPaの全圧および0.1～10/時の液体仕込原料の全毎時空間速度を包含し、段階b)での条件が、200℃～400℃の温度、2MPa～20MPaの全圧および0.5～10/時の液体仕込原料の全毎時空間速度を包含する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 段階a)の触媒が、モリブデンおよびタングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または金属化合物と、ニッケル、コバルトおよび鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または金属化合物とを含有する、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 段階a)の触媒が、完成触媒の重量に対する金属の重量で表現して約2～30%の量のモリブデンまたはモリブデン化合物ならびに完成触媒の重量に対する金属の重量で表現して約0.5～15%の量のニッケルおよびコバルトからなる群から選ばれた金属または金属化合物を含有する、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 第VIII族金属がニッケルであり、第VII族金属がモリブデンである、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 段階a)の触媒が、担体に対する三酸化硼素の重量で表現して10%以下の量の硼素または硼素化合物を含有する、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 段階a)および段階b)で用いる触媒の担体が、互いに独立して、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ゼオライト、酸化チタン、マグネシア、酸化硼素、ジルコニア、粘土およびこれらの無機化合物の少なくとも2種の混合物からなる群から選ばれる、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 段階b)の触媒の担体が少なくともハロゲンを含有する、請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 段階b)の触媒の担体が、担体の重量に対して約0.5～約15重量%の量のハロゲンを含有する、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】 段階b)の触媒の担体が、塩素および弗素からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲンを含有する、請求項9または10に記載の方法。

【請求項12】 段階b)の触媒の担体が塩素および弗素を含有するところの請求項9～11のいずれかに記載の方法。

【請求項13】 段階b)の触媒が、完成触媒の重量に対する金属の重量で表現して約0.01～10%の量の、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または金属化合物を含有する、請求項1～12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかの方法に従って得られた燃料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関用燃料の分野に関するものであり、より詳しくは、圧縮点火式エンジン用燃料の製造に関するものである。この分野において、本発明は、脱芳香族化され、脱硫された高セタン指数の燃料を製造するための軽油留分変換方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】今日、原油の直接蒸留に由来する、もしくは接触分解プロセスから生じる軽油留分は、なお、無視できない量の芳香族化合物、窒素化合物および硫黄化合物を含有している。工業国の大部分の現行法規の範囲内では、エンジンに使用しうる燃料の硫黄含量は、約500ppm以下でなければならない。今のところ、芳香族および窒素について最大含量を規定している基準のない国もある。しかしながら、スウェーデンおよびカリフォルニアのように、多くの国または州が、芳香族含量を

20容量%以下、さらには10容量%以下の値に限定することを考えており、この含量が5容量%に制限される可能性もあると考えている専門家もある。とくにスウェーデンでは、すでに、ある種のディーゼル燃料はきわめて厳しい規格に適合しなければならない。かくして、第II類のディーゼル燃料は、50ppmを越える硫黄および10容量%を越える芳香族化合物を含有してはならず、第I類のそれは、10ppmを越える硫黄および5容量%を越える芳香族化合物を含有してはならない。現在、スウェーデンでは、第III類のディーゼル燃料は、硫黄含量が500ppm以下、芳香族化合物含量が25容量%以下でなければならない。カリフォルニアでこのタイプの燃料を販売するには、同様の制限を遵守しなければならない。

【0003】ところで、多くの国のエンジン設計者は、法規によって石油技術者にある最低値のセタン指数をもつ燃料を製造、販売することを強制するように、圧力をかけている。現在、フランスの法規は、最低49のセタン指数を要求しているが、近い将来、この指数が少なくとも50（スウェーデンでは、第I類の燃料についてすでにそうであるように）に、おそらくは55にさえも、たぶん55〜70の範囲になるであろうと、予測できる。

【0004】多くの専門家が、将来、たとえば約200ppm以下の、さらには100ppm以下の、窒素含量を強制する規格を設ける可能性を真剣に検討している。確かに、窒素含量が低いと、製品のよりよい安定性を得ることができ、一般的に、製品販売者ならびに製造者によって追い求められていくであろう。

【0005】それゆえ、標準的な直接蒸留による軽油留分あるいは接触分解に由来する軽油留分（LCO留分）または他の転化プロセス（コーキング、ビスブレーキング、残油の水素化転化など）に由来する軽油留分から、セタン指数に関して、また芳香族、硫黄および窒素の含量に関して改善された特性を有する製品を得ることができる、信頼できる、効率的な方法を開発することが必要である。ガス状炭化水素化合物の産生を最小化し、きわめて高い品質の燃料留分として価値の高い流出液を直接、かつ全面的に得ることができることは、きわめて重要であり、それこそが本発明方法の長所の一つである。さらに、本発明方法は、長時間にわたって、採用した触媒の再生の必要なしに、生産を可能ならしめ、触媒はその間きわめて安定であるという長所を有する。

【0006】それゆえ、もっとも広義には、本発明は、少なくとも2つの順次の段階において軽油留分を処理して、脱芳香族化され、脱硫された、セタン指数の高い燃料を製造する方法に関するものである。それはまた、該方法によって得られた燃料に関するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】より明確に言えば、本発

明は、軽油留分を、脱芳香族化され脱硫された高セタン指数の燃料に変換する方法であって、つぎの2つの段階（工程）を包含する：

a) 脱硫および極度の脱窒と呼ぶ少なくとも一つの第一段階；ここでは、該軽油留分と水素とをして、無機担体、完成触媒の重量に対する重量で表現して約0.5〜40%の量の元素周期律表第VIB族の少なくとも1種の金属または金属化合物、完成触媒の重量に対する重量で表現して約0.1〜30%の該周期律表第VIII族の少なくとも1種の金属または金属化合物、および担体の重量に対する五酸化燐の重量で表現して約0.001〜20%の燐または少なくとも1種の燐化合物を含む触媒上を通過せしめる；および、

b) 脱芳香族化と呼ばれる少なくとも一つの第二段階；ここでは、第一段階から出てきた、少なくとも部分的に、好ましくは完全に、脱硫され、脱窒された生成物の少なくとも一部、好ましくは全部ならびに水素をして、完成触媒の重量に対する金属の重量で表現して約0.01〜20%の第VIII族の少なくとも1種の貴金属または貴金属化合物および好ましくは少なくとも1種のハロゲンを無機担体上に含有する触媒上を通過せしめる。

【0008】この方法によれば、互いに独立した第一および第二の段階の各々のレベルで水素を導入するのが有利である。場合によっては、互いに独立した第一および第二の段階のレベルで水素を再循環するのが有利であり、このことは、該両段階から生じたガスを共通して取扱わないことを意味する。

【0009】この方法によれば、第一段階から生じた流出液を水蒸気ストリッピングに付して、気相の少なくとも一部を分離することが好ましく、必要により、その気相の少なくとも一部を該段階のレベルで再循環せしめる。

【0010】第一段階から出てきた流出液は、好ましくは水蒸気でストリッピングし、有利には集合装置(coalescer)凝結器を通過させ、必要により乾燥する。

【0011】本発明の好ましい一実施形態においては、直接蒸留からの軽油留分、接触分解に由来する軽油留分、残油のコーキングまたはビスブレーキングに由来する軽油留分またはこれらの留分の2種以上の混合物であってよい仕込原料の特性の関数として、硫黄含量100ppm以下、窒素含量200ppm以下、よりよくは50ppm以下の製品が得られるように、段階a)およびb)での操作条件を選択し、段階b)での条件は、芳香族化合物含量が10容量%以下の製品が得られるように選択する。これらの条件は、さらに厳しくして、第二段階の後に、芳香族化合物含量が5容量%以下、硫黄含量が50ppm以下、さらには10ppm以下、窒素含量が20ppm以下、さらには10ppm以下、セタン指数が少なくとも50、さらには少なくとも55、たいいて

いの場合に55～60の燃料を得るようにすることができる。

【0012】かかる結果を得るためには、段階a)での条件は、約300℃～約450℃の温度、約2MPa～約20MPaの圧力および約0.1～約10、好ましくは0.1～4の液体仕込原料の全毎時空間速度(VVH)を包含し、段階b)での条件は、約200℃～約400℃の温度、約2MPa～約20MPaの圧力および約0.5～10の液体仕込原料の全毎時空間速度を包含する。

【0013】すぐれた結果を得たいと望むが、相対的に低い圧力範囲内にとどめたいときには、生成物の硫黄含量を約500～800ppmの値にまで低下させる条件下で一つの第一段階a1)を実施し、つぎにこの生成物を、約100ppm以下、好ましくは約50ppm以下の値の硫黄含量をもたらしように条件を選択した後続の一段階a2)へ送り込み、この段階a2)から出てきた生成物をここで段階b)に送ることが、可能である。この実施形態では、段階a2)での条件は、与えられた仕込原料について単一の段階a)で操作するときと同じであるか、好ましくはより緩和なものである。これは、この段階a2)へ送り込まれる生成物がすでに著しく低下した硫黄含量を有しているからである。この実施形態では、段階a1)の触媒は、従来技術の標準的な触媒、たとえば本出願人名義のフランス特許出願公開FR-A-2197966およびFR-A-2538813の明細書中に記載されているものであってよく、段階a2)のそれは、段階a)について上記したものである。段階a1)およびa2)において同一の触媒を使用することによって本発明の範囲を逸脱することはない。

【0014】これらの段階a)、a1)、a2)において、触媒の担体は、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ゼオライト、酸化チタン、マグネシア、酸化硼素、ジルコニア、粘土およびこれら無機化合物の少なくとも2種の混合物からなる群から選ぶことができる。きわめて一般的には、アルミナを使用する。

【0015】本発明の好ましい一実施形態においては、これらの段階a)、a1)、a2)の触媒は、担体上に担持させた、有利には、モリブデンおよびタングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または金属化合物と、有利には、ニッケル、コバルトおよび鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または金属化合物とを含有する。たいていの場合、この触媒は、モリブデンまたはモリブデン化合物ならびにニッケルおよびコバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または金属化合物を含有する。

【0016】本発明の特別な、好ましい一実施形態においては、これら段階a)、a1)、a2)の触媒は、担体の重量に対する三酸化硼素の重量として表現した量が10%以下であり、好ましくは担体上に担持させられた

硼素または少なくとも1種の硼素化合物を含有する。完成触媒の重量に対する金属の重量で表現した第VIB族金属(好ましくはMo)または金属化合物の量は、好ましくは約2～30%、たいていの場合に約5～25%であり、第VIII族金属(好ましくはNiまたはCo)または金属化合物のそれは、好ましくは約0.5～15%、たいていの場合、約1～10%である。

【0017】Ni、Mo、Pを含有する触媒を使用するのが好ましく、これら元素の比率は先に記載した通りであり、また、Ni、Mo、P、Bを含有する触媒を使用するのがより好ましい。

【0018】とくに有利な触媒は、欧州特許EP-297949に記載されているものであり、その記載内容を本明細書に含めるものである。

【0019】この触媒はつぎのものを含有する：a)多孔性の無機マトリックスからなる担体、硼素または硼素化合物、および燐または燐化合物ならびに、b)元素周期律表第VIB族の少なくとも1種の金属または金属化合物、および該周期律表第VIII族の少なくとも1種の金属または金属化合物。ここに、硼素の量と燐の量との合計は、それぞれを三酸化硼素(B_2O_3)および五酸化燐(P_2O_5)の重量で表現して、担体の重量に対して約5～15%、好ましくは約6～12%、有利には約8～11.5%であり、硼素と燐との原子数の比(B/P)は約1.05:1～2:1、好ましくは約1.1:1～1.8:1である。完成触媒の細孔の全体積の少なくとも40%、好ましくは少なくとも50%が、平均直径13ナノメートル以上の細孔に含まれるのが有利である。

【0020】触媒は、全細孔体積が0.38～0.51 $cm^3 \times g^{-1}$ であることが好ましい。

【0021】触媒中に含まれる第VIB族金属または金属類の量は、普通、第VIB族金属または金属類に対する燐の原子数の比(P/VIB)が約0.5:1～1.5:1、好ましくは約0.7:1～0.9:1となるごときものである。

【0022】触媒中に含まれる第VIB族金属または金属類および第VIII族金属または金属類のそれぞれの量は、普通、第VIII族金属または金属類の第VIB族金属または金属類に対する原子数の比(VIII/VIB)が約0.3:1～0.7:1、好ましくは約0.3:1～約0.45:1となるごときものである。

【0023】完成触媒中に含まれる金属類の重量は、完成触媒に対する金属の重量として表現して、普通、第VIB族金属または金属類については約2～30%、好ましくは約5～25%、第VIII族金属または金属類については、第VIII族貴金属(Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir)の場合約0.1～15%、とくに約0.1～5%、好ましくは約0.15～3%、第VIII族非貴金属(Fe、Co、Ni)の場合約0.5～15%、好ましくは1～10%である。

【0024】段階b)において、担体は、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、ゼオライト、酸化チタン、マグネシア、酸化硼素、ジルコニア、粘土およびこれら無機化合物の少なくとも2種の混合物からなる群から選択することができる。この担体は、塩素、弗素、沃素および臭素からなる群、好ましくは塩素および弗素からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有していることが好ましい。有利な実施形態では、この担体は塩素および弗素を含有する。ハロゲンの量はたいいていの場合、担体の重量に対して約0.5〜約15重量%である。たいいていの場合に使用される担体は、アルミナである。ハロゲンは、普通、対応する酸ハロゲン化合物および貴金属、好ましくは白金またはパラジウムから出発して、たとえば白金の場合にはヘキサクロロ白金酸などのそれらの塩または化合物の水溶液から出発して、担体に導入する。

【0025】段階b)のこの触媒の貴金属（好ましくはPtまたはPd）の量は、完成触媒の重量に対する金属の重量として表現して、好ましくは0.01〜10%、多くの場合約0.01〜5%、たいいていの場合約0.03〜3%である。

【0026】とくに有利な触媒は、特許フランスFR-2240905に記載されており、これの記載内容をここに含める。それは、貴金属、アルミナ、ハロゲンを含有し、アルミナ担体を貴金属化合物および式 AlX_yR_{3-y} （ここに、yは1、3/2または2であり、Xはハロゲンであり、Rは一価の炭化水素基である）の還元剤と混合することにより調製されている。

【0027】他の好適な触媒は、米国特許US-4225461に記載されているものである。それは、貴金属およびハロゲンを含有し、特別な方法で調製されている。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を説明するが、それらがその範囲を限定するものではない。

【0029】実施例1

直接蒸留の軽油留分がある。その特性を表1に示す。その硫黄含量は1.44%である。

【0030】この軽油留分を、下記2段階方式で処理する：

— アルミナ上に、約3%のニッケル、16.5%のモリブデンおよび6%の P_2O_5 を酸化物の形で含有する触媒上での第一段階。この第一段階は軽油留分の脱硫および極度の脱窒を目的としている。

【0031】— アルミナ上に、約0.6%の白金を含有する触媒上での第二段階。この第二段階は、本質的

に、第一段階の流出液の極度の脱芳香族化を目的としているが、硫黄含量のさらなる低減をも可能ならしめる。

【0032】パイロット水素処理設備中で、第一段階を実施する。この設備は、固定床中に20リットルまでの触媒を含有できる直列の2基の反応器を含んでいる。該設備は、水素再循環用の圧縮機を含んでいる。反応器の各々において、反応液の流れは下降流である。該設備には、水蒸気ストリッピング用の塔が接続されていて、これは反応流出液をストリッピングし、反応の間に生成した H_2S および NH_3 が完全に除去される。

【0033】このパイロット設備の反応器の各々に、同じ触媒5リットルを装填する。

【0034】この設備で、つぎの操作条件を適用して、該軽油留分の脱硫および極度の脱窒を実施する：

- $VVH=1.5$ /時
- 全圧=50バール（10バール=1MPa）
- H_2 再循環= H_2 400標準リットル/仕込原料リットル（標準リットル/リットル）
- 温度=340℃

このようにして、極度に脱硫され（硫黄含量50ppm以下）、きわめて極度に脱窒された（窒素含量6ppm以下）生成物を得る。

【0035】その特性を表1に示す。物質収支は表2に示す。

【0036】流出液を、第二段階のパイロット試験のためにとっておく。

【0037】1リットルの反応器を含む規模のより小さいパイロット設備で、上昇液流のもとに、第二段階を実施する。この設備は再循環用圧縮機を含んでいない。

【0038】この設備の固定床に触媒1リットルを装填する。

【0039】操作条件はつぎの通りである：

- $VVH=6$ /時
- 全圧=50バール
- H_2 流量= H_2 400標準リットル/仕込原料リットル
- 温度=300℃

このようにして、極度に脱芳香族化され（芳香族含量5%以下）、きわめて高いエンジンセタン指数（65）を有する製品を得る。

【0040】その詳細な特性を表1に示す。

【0041】物質収支は表2に示す。操作の間にガスの生成は検出されない。それゆえ、流出液全体を、きわめて高品質の燃料留分として使用できる。

【0042】

【表1】

第一および第二段階の仕込原料および流出液の分析

性質	仕込原料 軽油SR	第一段階	第二段階
密度(15/4)	0.852	0.830	0.824
屈折率	1.4748	1.4600	1.454
流れ温度(℃)	-3	-3	-6
アニリン点(℃)	71.7	79.1	86.7
硫黄(ppm)	14400	30	4
窒素(ppm)	110	6	6
芳香族(重量%)	30	22	2
エンジンセタン指数	56	61	65
D86:PI(℃)	223	205	205
D86:95容量%(℃)	375	365	359

(D86は、ASTM-D86法に従っていることを意味する)

【0043】

【表2】

物質収支 第一および第二段階

重量%/仕込原料	第一段階	第二段階
H ₂ S	1.53	0.01
NH ₃	0.01	0.00
C1	0.01	0.00
C2	0.01	0.00
C3	0.02	0.00
C4	0.02	0.00
C5以上	99.14	100.49
計	100.74	100.50

【0044】実施例2

接触分解軽油留分(LCO)がある。その特性を表3に示す。その硫黄含量は1.56%である。

【0045】この軽油留分を、下記2段階方式で処理する：

— アルミナ上に、約3%のニッケル、16.5%のモリブデンおよび6%のP₂O₅を酸化物の形で含有する触媒上での第一段階。この第一段階は軽油留分の脱硫および極度の脱窒を目的としている。

【0046】— アルミナ上に、約0.6%の白金を含有する触媒上での第二段階。この第二段階は、本質的に、第一段階の流出液の極度の脱芳香族化を目的としているが、硫黄含量および窒素含量のさらなる低減をも可能ならしめる。

【0047】パイロット水素処理設備中で、第一段階を実施する。この設備は、20リットルまでの触媒を含有できる直列の2基の反応器を含んでいる。該設備は、水素再循環用の圧縮機を含んでいる。反応器の各々において、反応液の流れは下降流である。該設備には、水蒸気ストリッピング用の塔が接続されていて、これは反応流出液をストリッピングし、反応の間に生成したH₂SおよびNH₃が完全に除去される。

【0048】このパイロット設備の反応器の各々に、同じ触媒5リットルを装填する。

【0049】この設備で、つぎの操作条件を適用して、該軽油留分の脱硫および極度の脱窒を実施する：

- VVH=1/時
- 全圧=80バール(10バール=1MPa)
- H₂再循環=H₂400標準リットル/仕込原料リットル
- 温度=375℃

このようにして、極度に脱硫され(硫黄含量50ppm以下)、きわめて極度に脱窒された(窒素含量6ppm以下)生成物を得る。

【0050】その特性を表3に示す。物質収支は表4に示す。

【0051】流出液を、第二段階のパイロット試験のためにとっておく。

【0052】1リットルの反応器を含む規模のより小さいパイロット設備で、上昇液流のもとに、第二段階を実施する。この設備は再循環用圧縮機を含んでいない。

【0053】この設備に触媒1リットルを装填する。

【0054】操作条件はつぎの通りである：

- VVH=4/時
- 全圧=50バール
- H₂流量=H₂400標準リットル/仕込原料リッ

トル

一 温度=300℃

このようにして、極度に脱芳香族化された（芳香族含量5%以下）、エンジンセタン指数54の製品を得る。

【0055】その詳細な特性を表3に示す。

* 【表3】

第一および第二段階の仕込原料および流出液の分析

性質	仕込原料 LCO	第一段階	第二段階
密度(15/4)	0.942	0.873	0.857
屈折率	1.5417	1.4818	1.4676
流れ温度(℃)	3	3	3
アニリン点(℃)	37	62	76
硫黄(ppm)	15600	30	5
窒素(ppm)	1089	16	8
芳香族(重量%)	72	32	4
エンジンセタン指数	27	45	54
D86:PI(℃)	184	147	174
D86:95容量%(℃)	394	382	380

【0058】

【表4】

物質収支 第一および第二段階

重量%/仕込原料	第一段階	第二段階
H ₂ S	1.66	0.00
NH ₃	0.13	0.00
C1	0.08	0.00
C2	0.08	0.00
C3	0.06	0.00
C4	0.05	0.00
C5以上	100.36	100.92
計	102.42	100.93

* 【0056】物質収支は表4に示す。操作の間にガスの生成は検出されない。それゆえ、流出液全体を、きわめて高品質の燃料留分として使用できる。

【0057】

【表3】

【0059】実施例3

実施例2に述べたものと同じ仕込原料を、各段階で同じVVH、全圧、H₂再循環および温度で処理する。唯一の相違は、第一段階では、酸化物の形で約3%のニッケル、15%のモリブデン、6%のP₂O₅および3.5%のB₂O₃をアルミナ上に含む触媒を、第二段階では、約0.6%の白金、1%の塩素および1%の弗素をアルミナ上に含む触媒を、それぞれ使用することである。これらの段階の各々の物質収支は、実施例2で表4に示したところと同じである。第一および第二段階の流出液の分析結果を以下の表に示す。

【0060】

【表5】

性質	仕込原料 LCO	第一段階	第二段階
密度 (15/4)	0.942	0.873	0.856
屈折率	1.5417	1.4816	1.4666
流れ温度 (°C)	3	3	3
アニリン点 (°C)	37	62	77
硫黄 (ppm)	15600	21	4
窒素 (ppm)	1089	8	4
芳香族 (重量%)	72	32	3
エンジンセタン指数	27	45	55
D86:PI (°C)	184	147	174
D86:95容量% (°C)	394	382	380

【0061】この実施例は、第一段階での硼素含有触媒の使用の効果を証明しており、第二段階における塩素および弗素を同時に含有する触媒の使用の影響をも証明している。

フロントページの続き

(72)発明者 アンリ デロム
フランス国 サントウ フォワ レ リ
ヨン アヴニュー モーリス ジャロソン

(72)発明者 ナタリー ジョルジュ マルシャル
フランス国 パリー リュ ジョフロワ
サン ティレール 8